

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101738

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C08F212/04
C08F220/36
C09B 69/10
// C09K 11/06

(21)Application number : 09-230465

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 13.08.1997

(72)Inventor : CHEN YUN DR

KOEHLER BURKHARD DR

WEHRMANN ROLF DR

ELSCHNER ANDREAS DR

DUJARDIN RALF DR

(30)Priority

Priority number : 96 19632949

Priority date : 16.08.1996

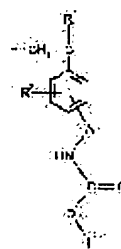
Priority country : DE

(54) COPOLYMERS BASED ON VINYL UNITS AND THEIR USE IN ELECTROLUMINESCENT DEVICE

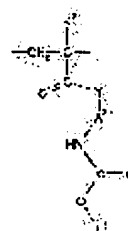
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain copolymers excellent in mechanical stability and heat stability and useful as electroluminescent materials by using copolymers comprising specified chain-structure repeating units and optionally specified repeating units.

SOLUTION: These (co)polymers each comprises 0.5-100mol% at least one type of chain-structure repeating units represented by formulas I and/or II and optionally 0-99.5mol% (the total of the molar ratio is 100%) repeating units represented by formula III. In the formulas, R1, R3 and R4, which are independent of each of other, are each H or a 1-6C alkyl, R2 is H, a 1-30C alkyl, a 6-18C aryl or a 1-30C alkoxy; M is a 1-30 C alkoxy carbonyl which may be substituted with CN,



I



II



III

hydroxyl or the like; Y is oxygen, sulfur or -NR0 (wherein R0 is H or a 1-6 C alkyl); A1 and A2, which are independent of each other, are each a 6-18 C arylene, a 1-30 C alkylene or the like; and L1 and L2, which are independent of each other, are each a light-emitting group).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101738

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 F 212/04

C 0 8 F 212/04

220/36

220/36

C 0 9 B 69/10

C 0 9 B 69/10

B

// C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平9-230465

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月13日

(31) 優先権主張番号

1 9 6 3 2 9 4 9 . 3

(32) 優先日

1996年8月16日

(33) 優先権主張国

ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS

CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル

クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ユン・チエン

ドイツ47800クレーフエルト・ボーデルシ

ュピングシユトラーセ12

(72) 発明者 ブルクハルト・ケーラー

ドイツ51373レーフエルクーゼン・ピース

ドルフアーブラッツ10

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル単位を基とするコポリマー類および電界発光装置におけるそれらの使用

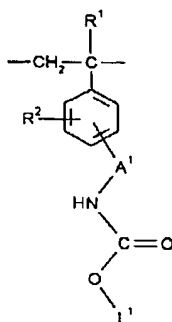
(57) 【要約】

【課題】 ビニル単位を基とするコポリマー類および電界発光装置におけるそれらの使用。

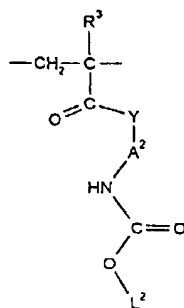
【解決手段】 本発明は、一般式 (1) および/または

(2) で表される少なくとも1種の鎖構造繰り返し単位および任意に一般式 (3) で表される繰り返し単位

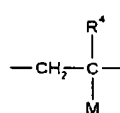
【化1】



(1)



(2)



(3)

[式中、 L^1 および L^2 は、互いに独立して、光発光基を表す]を含有する(コ)ポリマー類、これらの製造方

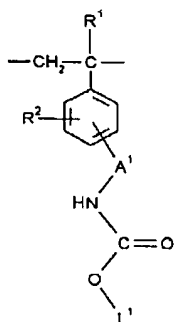
法、これらを電界発光装置で用いること、および電界発光装置に関する。

【特許請求の範囲】

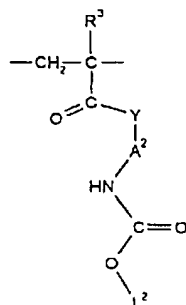
【請求項1】 一般式(1)および/または(2)で表される少なくとも1種の鎖構造繰り返し単位および任意

に一般式(3)で表される繰り返し単位

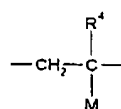
【化1】



(1)



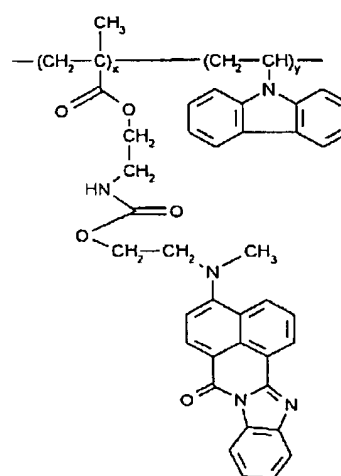
(2)



(3)

〔式中、 R^1 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素または C_1-C_6 -アルキル基を表し、 R^2 は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基を表し、 M は、 CN 、または各々がヒドロキシまたは C_1-C_6 -アルコキシカルボニル基で置換されているもよい C_1-C_{30} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -（ジ）アルキル-アミノカルボニルまたは C_1-C_{30} -アルキルカルボニル基を表すか、或は各々がハロゲン、ヒドロキシ、シリル、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{30} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アシルオキシ、 C_1-C_{30} -アルキルカルボニルから成る組から選択される基で置換されているもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジニルまたはカルバゾリルを表し、 Y は、酸素、硫黄または $-NR^0-$ を表し、ここで、 R^0 は、水素または C_1-C_6 -アルキル基を表し、 A^1 および A^2 は、互いに独立して、 C_6-C_{18} -アリーレンまたは C_1-C_{30} -アルキレン基を表し、ここで、これらの脂肪族炭素鎖にはヘテロ原子、例えば酸素、硫黄などが1から3個割り込んでいてもよくそして/または任意に C_1-C_6 -アルキル基で置換されているもよいフェニレンまたはナフチレンが1から2個割り込んでいてもよく、そして L^1 および L^2 は、互いに独立して、光発光基を表す〕を、式(3)で表される構造単位の比率が0から99.5モル%で式(1)および/または(2)で表される構造単位各々の比率が0.5から100モル%でモル比の合計が100%になるように含有する(コ)ポリマー類であるが、式(A)

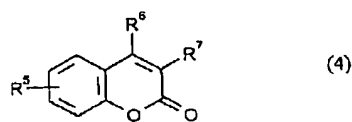
【化2】



で表される化合物を除く(コ)ポリマー類。

【請求項2】 L^1 および L^2 が、互いに独立して、式(4)

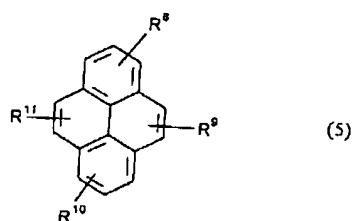
【化3】



(4)

で表されるクマリン類、式(5)

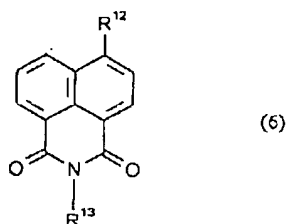
【化4】



(5)

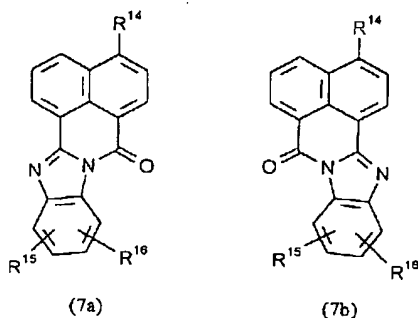
で表されるピレン類、式(6)

【化5】



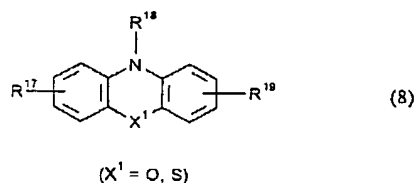
で表される1, 8-ナフトリミド類、式(7)

【化6】



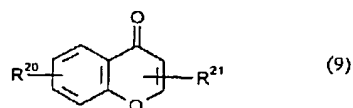
で表される1, 8-ナフトロイレン-1', 2'-ベンズイミダゾール類、式(8)

【化7】



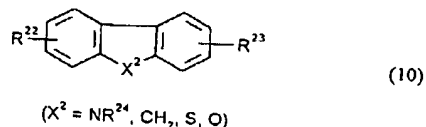
で表されるフェノチアジン類またはフェノキサジン類、式(9)

【化8】



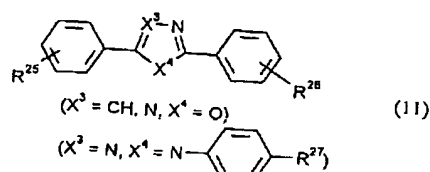
で表されるベンゾピレン類、式(10)

【化9】



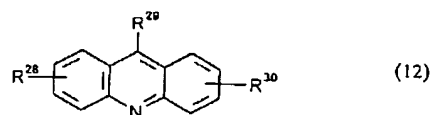
で表されるカルバゾール類、フルオレン類、ジベンゾチオフェン類およびジベンゾフラン、式(11)

【化10】



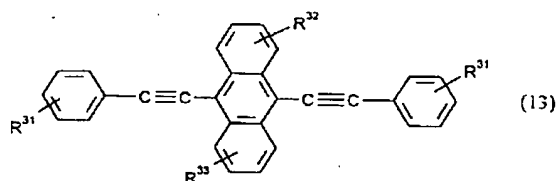
で表されるオキサゾール、1, 3, 4-オキサジアゾールおよび1, 2, 4-トリアゾール、式(12)

【化11】



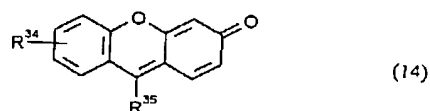
で表されるベンゾキノリン類、式(13)

【化12】



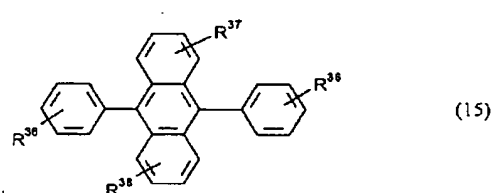
で表される9, 10-ビス-(フェニルエチニル)-アントラセン類、式(14)

【化13】



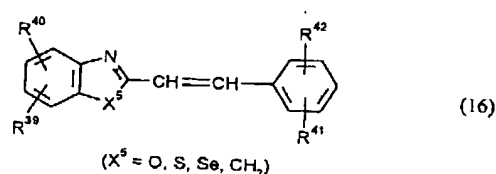
で表されるフルオロン類、式(15)

【化14】



で表される9, 10-ジフェニルアントラセン、式(16)

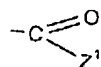
【化15】



で表される2-スチリルベンザゾール〔式中、R⁵は、水素、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリール、C₇-C₂₄-アラルキルまたは-NR⁴³R⁴⁴基を表し、ここで、R⁴³およびR⁴⁴は、互いに独立して、C₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリールまたはC₇-C

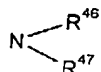
$_{24}$ -アラルキル基を表すか、或はそれらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリン、ピペリジン、ピロリジンまたはピペラジン環を表してもよく、 R^6 は、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニルまたは C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニル基を表し、 R^7 は、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキルまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基、または

【化16】



を表し、ここで、 Z^1 は、 OR^{45} または

【化17】

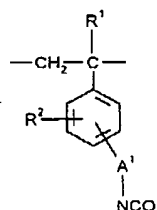


基を表し、そして R^{45} 、 R^{46} および R^{47} は、互いに独立して、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキル基を表し、ここで、これらの芳香族環はまたハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび/または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよく、 R^8 から R^{10} は、互いに独立して、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル基、または1から2個の C_1-C_6 -アルキル基を伴うアミノ基を表し、 R^{11} は、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、アミノ、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル、または C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニル基を表し、 R^{12} は、水素、ハロゲン、ニトロ、または C_1-C_4 -アルキルカルボニル、 C_1-C_4 -アルコキシカルボニルまたは C_8-C_{24} -アラルケニル基、未置換のアミノ基、または同一もしくは異なる C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキル基で1または2置換されているアミノ基を表すか、或はまた、 R^{12} は、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニルを表してもよく、 R^{13} は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキルまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基を表し、 R^{14} は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキルまたは C_1-C

$_{30}$ -アルコキシ基または $-NR^{48}R^{49}$ 基を表し、ここで、 R^{48} および R^{49} は、互いに独立して、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキル基を表すか、或はそれらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリン、ピペリジン、ピロリジンまたはピペラジン環を表してもよく、 R^{15} および R^{16} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキル、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノ基を表し、 R^{18} および R^{24} は、互いに独立して、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアルまたは C_7-C_{24} -アラルキル基を表し、 R^{17} 、 R^{19} から R^{23} 、 R^{25} から R^{42} は、互いに独立して、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_7-C_{24} -アラルキル、アミノ、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノ基を表す]の群から選択される蛍光染料の構造骨格を基とする光発光基を表し、ここで、少なくとも1個のヒドロキシ基が R^5 から R^{42} で表される置換基中の脂肪族炭素鎖上にか或は芳香族環内に位置して上記ヒドロキシ基が基 A^1 または A^2 上のイソシアネート基と反応してウレタン基($-NH-COO-$)を形成することで該光発光基とポリマー側鎖の結合を形成している請求項1記載のコポリマー類。

【請求項3】 R^1 、 R^3 および R^4 が、互いに独立して、好適には、水素、メチルまたはエチルであり、 R^2 が、好適には、水素、 C_1-C_6 -アルキル基、または任意にメチル、エチル、 n -プロピルおよび/またはイソプロピルで置換されていてもよいフェニル基を表し、 M が、好適には、 CN 、または各々がヒドロキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 n -プロポキシカルボニルおよび/または i -プロポキシカルボニルで置換されていてもよい C_1-C_{15} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{15} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_{15} -アルキルカルボニル基を表すか、或は好適には各々がハロゲン、ヒドロキシ、シリル、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 -アシルオキシ、 C_1-C_6 -アルキルカルボニル基、または任意にメチル、エチル、 n -プロピルおよび/またはイソプロピルで置換されていてもよいフェニル基、から成る組から選択される基で置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジニルまたはカルバゾリルを表し、 Y が、好適には、酸素、硫黄または $-NR^0-$ を表し、ここ

で、 R^0 が、好適には、水素または C_1-C_4 -アルキル基を表し、 A^1 および A^2 が、互いに独立して、好適には、 C_6-C_{12} -アリーレン基または C_1-C_{12} -アルキレン基を表し、ここで、これらの炭素鎖にはヘテロ原子、例えばO、Sなどが1から3個割り込んでいてもよくそして/または任意に C_1-C_6 -アルキル基で置換されていてもよいフェニレンまたはナフチレンが1から2個割り込んでいてもよく、 L^1 および L^2 が、互いに独立して、式(4)で表されるクマリン類、式(5)で表されるピレン類、式(6)で表される1, 8-ナフタリミド類、式(7)で表される1, 8-ナフタロイレン-1', 2'-ベンズイミダゾール類、式(8)で表されるフェノチアジン類またはフェノキサジン類、式(1



(18)

【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 M 、 Y 、 A^1 および A^2 は、請求項1で与えた意味を有する】を式(3)で表される構造単位の比率が0から99.5モル%で式(18)および/または(19)で表される構造単位の比率が各々0.5から100%でモル比の合計が100になるように含有する(コ)ポリマー類と、触媒の存在下および希釈剤の存在下、20から250℃の温度で反応させることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1から3記載の(コ)ポリマー類を電界発光装置の発光層で用いる使用であって、2つの電極の間に電界発光層が位置しており、この2つの電極の少なくとも1つが可視領域のスペクトルを透過し、0.1から100ボルトの範囲の直電圧をかけると周波数が200から2000nmの範囲の光を発生し、そして該電界発光層と該電極の間に追加的に中間層を1つ以上配置してもよいことを特徴とする使用。

【請求項6】 請求項1から3記載の(コ)ポリマー類を電界発光物質として含有する電界発光装置。

【発明の詳細な説明】

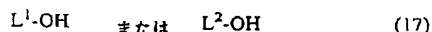
【0001】電子用途または光子用途の発光構成要素(light-emitting component)を開発しようとする時、無機の半導体、例えば砒化ガリウムなどが主に用いられている。この種類の物質から製造可能なのは点表示素子(point display elements)である。大きな面積を有する表示素子を製造するのは不可能である。

【0002】半導体である発光ダイオードに加えて、低分子量の有機化合物を蒸着させることを基礎とした電界発光装置(electroluminescent d

0)で表されるカルバゾール類およびフルオレン類の群から選択される蛍光染料由来の残基を表す請求項1または2記載のコポリマー類。

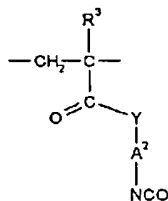
【請求項4】 請求項1記載の(コ)ポリマー類を製造する方法であって、官能ヒドロキシ基を有する式(17)

【化18】

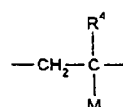


【式中、 L^1 および L^2 は上で与えた意味を有する】で表される蛍光染料を、一般式(18)および/または(19)で表される鎖構造繰り返し単位および任意に一般式(3)で表される繰り返し単位

【化19】



(19)



(3)

evices)も知られている(米国特許第4 539

507号、米国特許第4769 262号、米国特許第5 077 142号、ヨーロッパ特許出願公開第406 762号)。このような材料を用いて製造可能なLEDも再び製造方法の結果として小型のもののみである。加うるに、このような電界発光装置は製造コストが高く、また蒸着させた非晶質層が形態的变化を起こし易いことが原因で電界発光の強度が低下しかつ運転時間が短くなり得る。

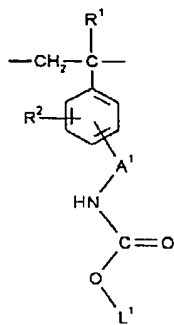
【0003】電界発光体としては、ポリマー(p-フェニレン)類およびポリマー(p-フェニレンビニレン)類などの如きポリマー類が記述されている: G. Leising他, Adv.Mater. 4 (1992) no. 1; Friend他, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 32-34頁, Saito他, Polymer, 1990, 31頁, 1137; Friend他, Physical Review B, 42 頁, no. 18, 11670又はW0 90/13148。

また、電界発光装置では、完全に共役しているポリマー類とは対照的に、完全には共役していない発光構造単位含有重縮合体も記述されている(Macromol. Chem. Phys. 195, 2023-2037 (1994))。

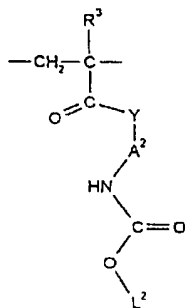
【0004】電界発光装置における使用で、ポリマー物質は、他の材料とは対照的に、機械的安定性と熱安定性が良好なことを特徴とする。加うるに、ポリマー物質はキャスト(casting)およびスピンコーティング(spin-coating)可能なことから、表面積が大きい発光素子を製造することを可能にし得る。

【0005】本発明は、電界発光装置の構築で、ポリスチレンおよびポリアクリレートに基づいて発光団単

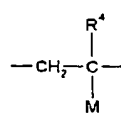
位が側鎖内に共有結合しているポリマー類を提供し、ここでは、この結合を、イソシアネート官能ポリマーとヒドロキシ官能蛍光染料の間でウレタンを形成させることで達成する。この種類のポリマーは製造が簡単で良好な加工特性を有することから、これらは電界発光材料としての使用に産業的興味を持たれる。



(1)



(2)



(3)

【0008】〔式中、 R^1 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素または C_1-C_6 -アルキル基を表し、 R^2 は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基を表し、 M は、 CN 、または各々がヒドロキシまたは C_1-C_6 -アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい C_1-C_{30} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_{30} -アルキルカルボニル基を表すか、或は各々がハロゲン、ヒドロキシ、シリル、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{30} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アシルオキシ、 C_1-C_{30} -アルキルカルボニルから成る組から選択される基で置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジニルまたはカルバゾリルを表し、 Y は、酸素、硫黄または $-NR^0$ を表し、ここで、 R^0 は、水素または C_1-C_6 -アルキル基を表し、 A^1 および A^2 は、互いに独立して、 C_6-C_{18} -アリーレンまたは C_1-C_{30} -アルキレン基を表し、ここで、これらの脂肪族炭素鎖にはヘテロ原子、例えば酸素、硫黄などが1から3個割り込んでいてもよくそして/または任意に C_1-C_6 -アルキル基で置換されていてもよいフェニレンまたはナフチレンが1から2個割り込んでいてもよく、そして L^1 および L^2 は、互いに独立して、光発光基 (photoluminescent group) を表す〕を式(3)で表される構造単位の比率が0から99.5モル%、好適には40から99.5モル%で式(1)および/または(2)で表される構造単位各々の比率が0.5から100モル%、好適には0.5から60モル%でモル比の合計が100になるように含有する(コ)ポリマー類を提供するが、ここでは、式(A)

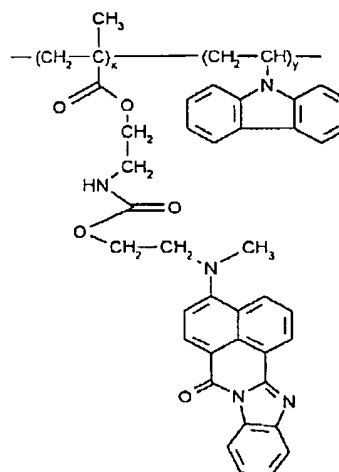
【0009】

【0006】本発明は、一般式(1)および/または(2)で表される鎖構造繰返し単位および任意に一般式(3)で表される繰返し単位

【0007】

【化20】

【化21】



【0010】で表される化合物を除く。

【0011】また、本(コ)ポリマー類は、構造単位(1)と(2)、(1)と(2)と(3)、(2)と(3)、または(2)のみを含んでいてもよい。

【0012】上述した式において、 R^1 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、好適には、水素、メチルまたはエチルである。

【0013】 R^2 は、好適には、水素、 C_1-C_6 -アルキル基、または任意にメチル、エチル、 n -プロピルおよび/またはイソプロピルで置換されていてもよいフェニル基を表す。

【0014】 M は、好適には、 CN 、または各々がヒドロキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 n -プロポキシカルボニルおよび/または i -プロポキシカルボニルで置換されていてもよい C_1-C_{15} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{15} -(ジ)アルキルアミノカ

ルボニルまたは C_1-C_{15} -アルキルカルボニル基を表すか、或は好適には各々がハロゲン、ヒドロキシ、シリル、 C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 -アシルオキシ、 C_1-C_6 -アルキルカルボニル基またはフェニル基（これは任意にメチル、エチル、 n -プロピルおよび／またはイソプロピルで置換されていてもよい）から成る組から選択される基で置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジニルまたはカルバゾニルを表す。

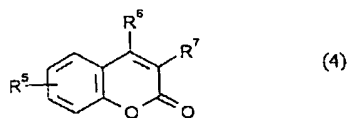
【0015】Yは、好適には、酸素または $-NR^0-$ を表し、ここで、 R^0 は、好適には、水素または C_1-C_4 -アルキル基、特に水素を表す。

【0016】 A^1 および A^2 は、互いに独立して、好適には、 C_6-C_{12} -アリーレン基、特にフェニレンもしくはナフチレン、または C_1-C_{12} -アルキレン基を表し、ここで、これらの脂肪族炭素鎖にはヘテロ原子、例えばO、Sなどが1から3個割り込んでいてもよくそして／または任意に C_1-C_6 -アルキル基で置換されていてもよいフェニレンまたはナフチレンが1から2個割り込んでいてもよい。

【0017】 L^1 および L^2 は、互いに独立して、好適には、式(4)

【0018】

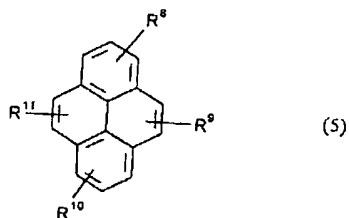
【化22】



【0019】で表されるクマリン類、式(5)

【0020】

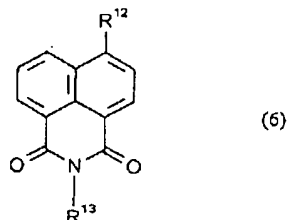
【化23】



【0021】で表されるピレン類、式(6)

【0022】

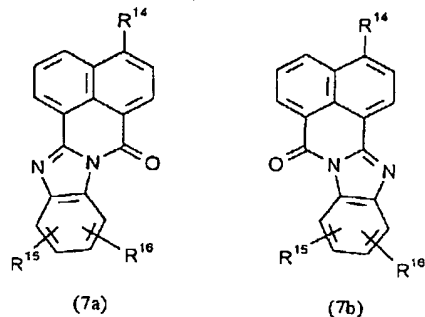
【化24】



【0023】で表される1,8-ナフトリミド類、式(7)

【0024】

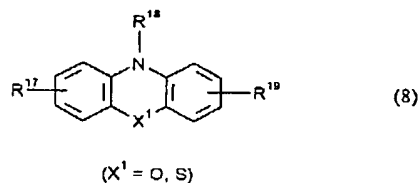
【化25】



【0025】で表される1,8-ナフトロイレン-1',2'-ベンゾイミダゾール類、式(8)

【0026】

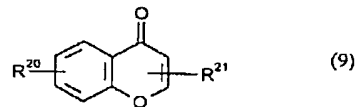
【化26】



【0027】で表されるフェノチアジン類またはフェノキサジン類、式(9)

【0028】

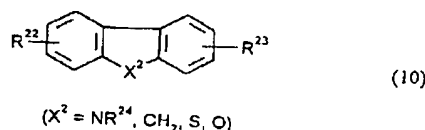
【化27】



【0029】で表されるベンゾピレン類、式(10)

【0030】

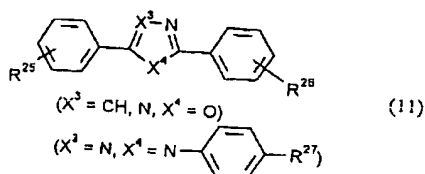
【化28】



【0031】で表されるカルバゾール類、フルオレン類、ジベンゾチオフェン類およびジベンゾフラン類、式(11)

【0032】

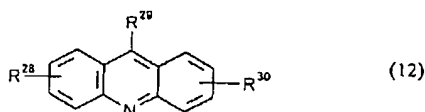
【化29】



【0033】で表されるオキサゾール類、1, 3, 4-オキサジアゾール類および1, 2, 4-トリアゾール類、式(12)

【0034】

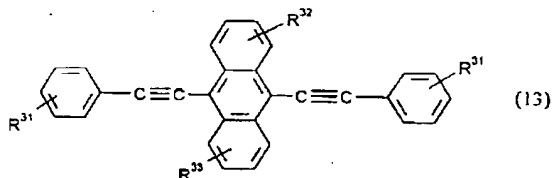
【化30】



【0035】で表されるベンゾキノリン類、式(13)

【0036】

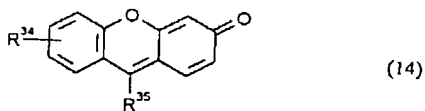
【化31】



【0037】で表される9, 10-ビス-(フェニルエチニル)-アントラセン類、式(14)

【0038】

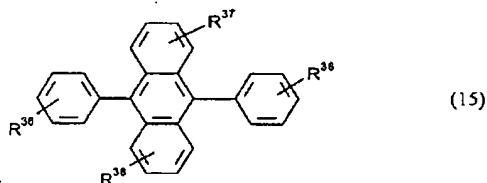
【化32】



【0039】で表されるフルオロン類、式(15)

【0040】

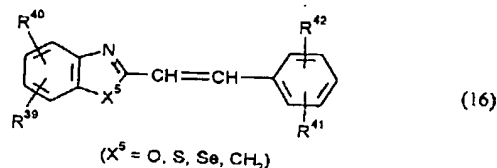
【化33】



【0041】で表される9, 10-ジフェニルアントラセン、式(16)

【0042】

【化34】



【0043】で表される2-スチリルベンゾゾール〔式中、R⁵は、水素、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリール、C₇-C₂₄-アラルキルまたは-NR⁴³R⁴⁴基を表し、ここで、R⁴³およびR⁴⁴は、互いに独立して、C₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリールまたはC₇-C₂₄-アラルキル基を表すか、或はそれらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有しているもよいモルホリン、ピペリジン、ピロリジンまたはピペラジン環を表してもよく、R⁶は、水素、シアノ、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリールまたはC₇-C₂₄-アラルキル、C₁-C₃₀-アルコキシ、C₁-C₁₂-アルキルカルボニル、C₁-C₁₂-アルコキシカルボニルまたはC₁-C₁₂-(ジ)アルキルアミノカルボニル基を表し、R⁷は、水素、シアノ、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリールまたはC₇-C₂₄-アラルキルまたはC₁-C₃₀-アルコキシ基、または

【0044】

【化35】



【0045】を表し、ここで、Z¹は、OR⁴⁵または

【0046】

【化36】



【0047】基を表し、そしてR⁴⁵、R⁴⁶およびR⁴⁷は、互いに独立して、C₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリールまたはC₇-C₂₄-アラルキル基を表し、ここで、これらの芳香族環はまたハロゲンまたはC₁-C₆-アルキルおよび/またはC₁-C₆-アルコキシ基で置換されていてもよく、R⁸からR¹⁰は、互いに独立して、水素、シアノ、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリール、C₇-C₂₄-アラルキル、C₁-C₃₀-アルコキシ、C₁-C₁₂-アルキルカルボニル、C₁-C₁₂-アルコキシカルボニル基、または1から2個のC₁-C₆-アルキル基を伴うアミノ基を表し、R¹¹は、水素、シアノ、またはC₁-C₃₀-アルキル、C₆-C₁₈-アリール、C₇-C₂₄-アラルキル、C₁-C₃₀-アルコキシ、アミノ、C₁-C₁₂-アルキルカルボニル、C₁-C₁₂-アルコキシカルボニル、またはC₁-C₁₂-(ジ)アルキルアミノカルボニル基を表し、R¹²は、水

素、ハロゲン、ニトロ、または C_1-C_4 -アルキルカルボニル、 C_1-C_4 -アルコキシカルボニルまたは C_8-C_{24} -アラルケニル基、未置換のアミノ基、または同一もしくは異なる C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーールまたは C_7-C_{24} -アラルキル基で1または2置換されているアミノ基を表すか、或はまた、 R^{12} は、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニルを表してもよく、 R^{13} は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーール、 C_7-C_{24} -アラルキルまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基を表し、 R^{14} は、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーール、 C_7-C_{24} -アラルキルまたは C_1-C_{30} -アルコキシ基または $-NR^{48}R^{49}$ 基を表し、ここで、 R^{48} および R^{49} は、互いに独立して、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーールまたは C_7-C_{24} -アラルキル基を表すか、或はそれらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリン、ピペリジン、ピロリジンまたはピペラジン環を表してもよく、 R^{15} および R^{16} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ニトロ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーール、 C_7-C_{24} -アラルキル、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノ基を表し、 R^{18} および R^{24} は、互いに独立して、水素、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーールまたは C_7-C_{24} -アラルキル基を表し、 R^{17} 、 R^{19} から R^{23} 、 R^{25} から R^{42} は、互いに独立して、水素、シアノ、または C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリーール、 C_7-C_{24} -アラルキル、アミノ、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニルまたは C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノ基を表す]を含む組から選択される蛍光染料の構造骨格を基とする光発光基を表し、ここでは、少なくとも1個のヒドロキシ基が R^5 から R^{42} で表される置換基中の脂肪族炭素鎖上にか或は芳香族環内に位置して、上記ヒドロキシ基が基 A^1 または A^2 上のイソシアネート基と反応してウレタン基($-NH-COO-$)を形成することで該光発光基とポリマー側鎖の結合を形成する。

【0048】上述した基 R^5 から R^{42} 中の脂肪族炭化水素鎖には、ヘテロ原子、例えば酸素、硫黄および/または窒素などが1から3個割り込んでいてもよくそして/または任意に C_1-C_6 -アルキル基、好適には C_1-C_4 -アルキル基で置換されていてもよいフェニレンおよびナフチレンが1または2個割り込んでいてもよい。

【0049】 M は、特に、各々がヒドロキシ、またはシリル、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_6 -アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 -アシルオキシまたは C_1-C_6 -アルキルカルボニル基、または任意にメチル、エチル、 n -プロピルおよび/またはイソプロピルで置換されていてもよいフェニル、で置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジニルまたはカルバゾリルを表す。

【0050】 A^1 および A^2 は、互いに独立して、特に、 C_1-C_6 -アルキレンであってもよく、ここで、これらの炭素鎖には酸素、硫黄および窒素から選択されるヘテロ原子が割り込んでいてもよい。

【0051】 L^1 および L^2 は、互いに独立して、特に、式(4)で表されるクマリン類、式(5)で表されるビレン類、式(6)で表される1, 8-ナフタリイミド類、式(7)で表される1, 8-ナフタロイレン-1', 2'-ベンズイミダゾール類、式(8)で表されるフェノチアジン類およびフェノキサジン類、式(10)で表されるカルバゾール類およびフルオレン類を含む群の蛍光染料由来の残基を表す。

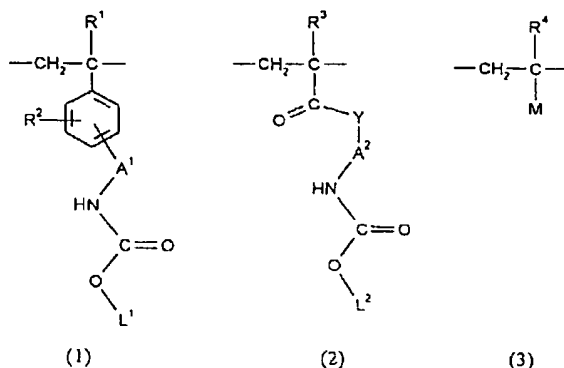
【0052】上述した基 R^5 から R^{49} において、 C_1-C_{30} -アルキルは好適には C_1-C_{16} -アルキル、特に C_1-C_{12} -アルキルであり、 C_6-C_{18} -アリーール、 C_7-C_{24} -アラルキルは、好適にはフェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキル、またはナフチル- C_1-C_4 -アルキルであり、これらは任意にハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキル、好適には C_1-C_4 -アルキル基および/または C_1-C_6 -アルコキシ、好ましくは C_1-C_4 -アルコキシ基で置換されていてもよく、 C_1-C_{30} -アルコキシは好適には C_1-C_{16} -アルコキシ、特に C_1-C_{12} -アルコキシであり、 C_1-C_{12} -アルキルカルボニル、 C_1-C_{12} -アルコキシカルボニルおよび C_1-C_{12} -(ジ)アルキルアミノカルボニルは、好適には C_1-C_8 -アルキルカルボニル、 C_1-C_8 -アルコキシカルボニルおよび C_1-C_8 -(ジ)アルキルアミノカルボニルであり、 C_8-C_{24} -アラルケニルは、好適にはフェニル- C_2-C_{16} -アルケニルまたはナフチル- C_2-C_{16} -アルケニル、特にフェニル- C_2-C_{12} -アルケニルまたはナフチル- C_2-C_{12} -アルケニルであり、 C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノは好適には C_1-C_4 -(ジ)アルキルアミノである。

【0053】芳香族環におけるアルキル置換基は特にメチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、イソ-もしくは t -ブチルである。

【0054】本発明は、また、一般式(1)および/または(2)で表される鎖構造繰返し単位および任意に一般式(3)で表される繰返し単位

【0055】

【化37】

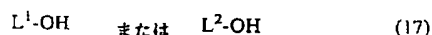


【0056】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 M 、 Y 、 A^1 、 A^2 、 L^1 および L^2 は、この上で述べたのと同じ意味を有する〕を式(3)で表される構造単位の比率が0から99.5%、好適には40から99.5モル%で式(1)または(2)で表される構造単位の比率が各々0.5から100%、好適には0.5から60モル%でモル比の合計が100%になるように含有する上記(コ)ポリマー類を製造する方法も提供し、この方法は、触媒として例えば第三級アミン、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミンまたはジアザビスクロー[2.2.2]オクタンなどまたは有機錫化合物、例え

ばジブチル錫オキサイドまたはジブチル錫ジラウレートなどを用いて、官能ヒドロキシ基を有する式(17)

【0057】

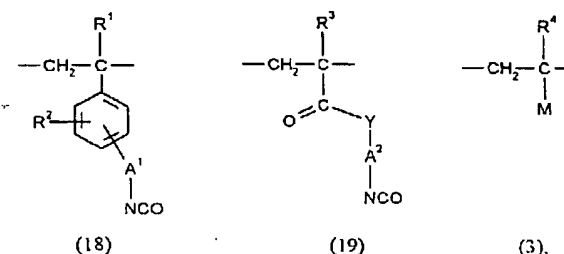
【化38】



【0058】〔式中、 L^1 および L^2 は上で与えた意味を有する〕で表される蛍光染料を、一般式(18)および/または(19)で表される鎖構造繰り返し単位および任意に一般式(3)で表される繰り返し単位

【0059】

【化39】

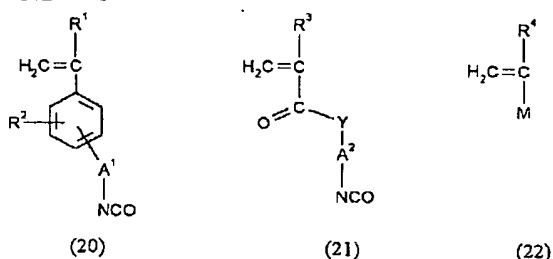


【0060】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 M 、 Y 、 A^1 および A^2 は、この上で述べたのと同じ意味を有する〕を式(3)で表される構造単位の比率が0から99.5モル%、好適には40から99.5モル%で式(18)および/または(19)で表される構造単位の比率が各々0.5から100%、好適には0.5から60モル%でモル比の合計が100%になるように含有する(コ)ポリマーと、希釈剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸1-メトキシー2-プロピル、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンまたはクロロホルムなどの存在下、20から250℃、好適には40から150℃の温度で反応させることを特徴とする。

【0061】一般式(18)および/または(19)で表される鎖構造繰り返し単位および任意に一般式(3)で表される繰り返し単位を有する上記(コ)ポリマー類は、相当するビニル単位を基とするモノマー類(20)、(21)および(22)

【0062】

【化40】



【0063】〔式中、 R^1 から R^4 、 M 、 Y 、 A^1 および A^2 は、この上で与えた意味を有する〕から重合反応で製造可能である。

【0064】この種類の重合方法は文献に記述されている。これはラジカル的にか或はイオンの実施可能である。イオン重合の場合、例えばブチルリチウムまたはリチウムナフタリドなどの如き開始剤を用いて重合を開始させることができる。ラジカル重合の場合、例えばアゾ開始剤またはパーオキサイド類などの如きラジカル開始

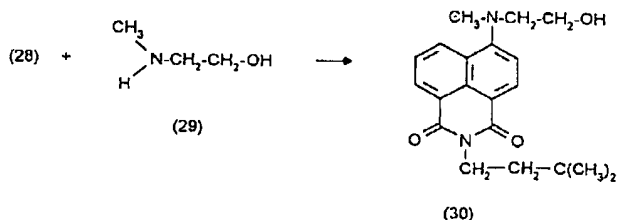
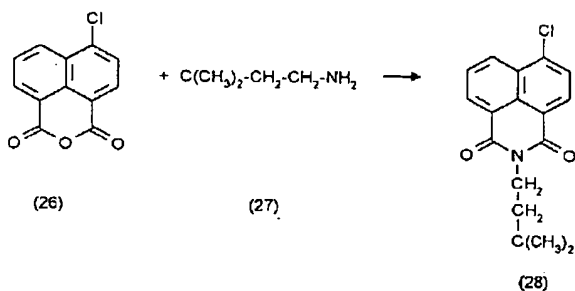
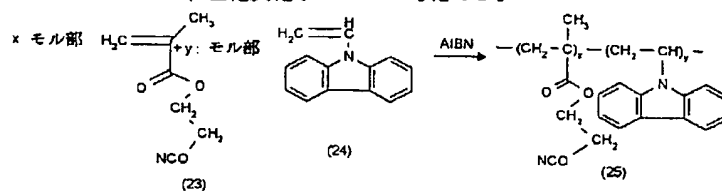
剤、好適にはAIBN（アゾイソブチロニトリル）またはジベンゾイルパーオキサイドなどを用いて重合を開始させることができる。上記ポリマー類は塊状でか或は適切な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、キシレン、クロロベンゼン、酢酸1-メトキシ-2-プロピル、塩化炭化水

素、アセトンなど中で、20から250℃の温度で製造可能である。

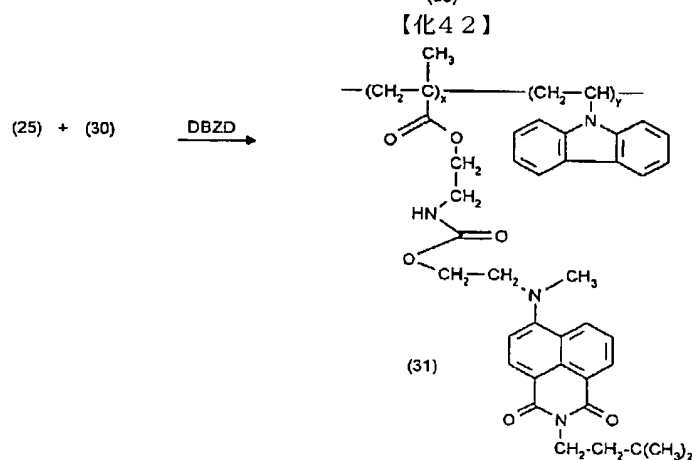
【0065】本発明に従う（コ）ポリマー類の製造は、例えば下記の流れ図式で示される：

【0066】

【化41】



【0067】



【化42】

【0068】本発明に従う（コ）ポリマー類は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して、1000から1000000グラム／モル、好適には5000から500000グラム／モルの範囲の分子量を有する。

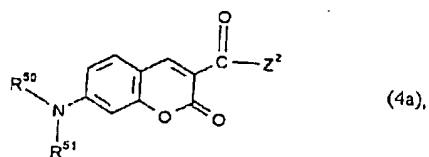
【0069】本発明に従う（コ）ポリマー類を製造する時に必要なヒドロキシ官能蛍光染料（基Lの定義を参

照）のいくつかは公知である。

【0070】下記の式（4a）

【0071】

【化43】



【0072】〔式中、 R^{50} および R^{51} は、互いに独立して、水素、または各々がヒドロキシ、アミノ、カルボキシおよび／または C_1-C_4 -アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基を表すか、或は R^{50} および R^{51} は、それらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルを含む群の置換基を1または2個有していてもよいモルホリン、ピペリジン、ピロリジンまたはピペラジン環を表してもよく、そして Z^2 は、基- OR^{52} または- $NR^{53}R^{54}$ を表し、ここで、 R^{52} は、 C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基を表すが、これらは各々少なくとも1個のヒドロキシ基で置換されていてもよく、そしてまたこれらの芳香族環はハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび／または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよく、そして R^{53} および R^{54} は、互いに独立して、各々が任意にヒドロキシで置換されていてもよい C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基を表し、ここで、基 R^{53} および R^{54} の少なくとも1つは利用可能なヒドロキシ基を有し、そしてまたこれらの芳香族環はハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび／または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよい〕で表されるクマリン誘導体は新規である。

【0073】式(4a)で表されるクマリン誘導体はヒドロキシ基を少なくとも1個有して、この誘導体は、そのヒドロキシ基を通してポリマー側鎖と化学的に結合し得る。

【0074】式(4a)において、 R^{50} および R^{51} は、互いに独立して、好適には、水素、または任意にヒドロキシ、アミノ、カルボキシおよび／または C_1-C_4 -アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル基、または未置換であるか或は C_1-C_4 -アルキル、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシおよび／または C_1-C_4 -アルコキシカルボニル、塩素および／または臭素基で置換されていてもよいフェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキルまたはナフチル- C_1-C_4 -アルキル基を表す。

【0075】 R^{50} および R^{51} は、特に、任意にヒドロキシ、アミノおよび／またはカルボキシで置換されていてもよい C_1-C_6 -アルキルまたはフェニル基を表す。

【0076】上述した式(4a)中の Z^2 は、- OR^{52} または- $NR^{53}R^{54}$ を表し、ここで、 R^{52} は、好適には、 C_1-C_{16} -アルキル、フェニル、ナフチル、フェ

ニル- C_1-C_4 -アルキルまたはナフチル- C_1-C_4 -アルキル基を表し、ここで、これらは各々少なくとも1個のヒドロキシ基で置換されており、そしてまたこれらの芳香族環はハロゲンまたは C_1-C_{16} -アルキルおよび／または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよく、 R^{53} および R^{54} は、互いに独立して、好適には、各々が任意にヒドロキシで置換されていてもよい C_1-C_{16} -アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキルまたはナフチル- C_1-C_4 -アルキル基を表し、ここで、基 R^{53} および R^{54} の少なくとも1つは利用可能なヒドロキシ基を有し、そしてまたこれらの芳香族環はハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび／または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよい。

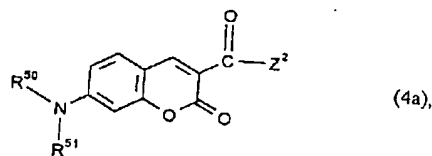
【0077】 R^{52} は、特に、ヒドロキシで置換されている C_1-C_{12} -アルキル基を表す。

【0078】 R^{53} および R^{54} は、互いに独立して、特に、任意にヒドロキシで置換されていてもよい C_2-C_{12} -アルキル基を表し、ここで、基 R^{53} および R^{54} の少なくとも1つは利用可能なヒドロキシ基を有する。

【0079】式(4a)

【0080】

【化44】

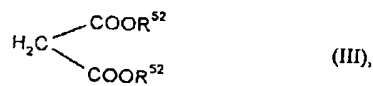


【0081】〔式中、 R^{50} 、 R^{51} および Z^2 はこの上で与えた意味を有する〕で表されるクマリン誘導体は下記のように製造可能である：

a) Z^2 が- OR^{52} を表す場合、好適には1槽方法で、式(III)

【0082】

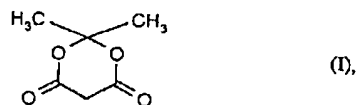
【化45】



【0083】で表されるマロン酸誘導体を、式(I)

【0084】

【化46】



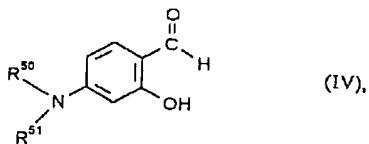
【0085】で表されるMeldrum酸と式(II)
 $R^{52}-OH$ (II)

で表されるアルコールから、任意に希釈剤、例えばトルエン、キシレンまたはメシチレンなどの存在下、触媒と

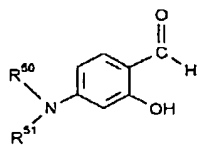
して例えばp-トルエンスルホン酸などを用いて、20から250℃、好適には80から150℃の範囲の温度で生じさせた後、これを式(IV)

【0086】

【化47】



【0087】【式中、R⁵⁰、R⁵¹およびR⁵²は、この上



【0089】【式中、R⁵⁰、R⁵¹、R⁵³およびR⁵⁴は、この上で与えた意味を有し、そしてR⁵⁵はC₁-C₆-アルキル基を表す】を任意に希釈剤、例えばトルエン、キシレンまたはメシチレンなどの存在下、触媒として例えば酢酸ピペリジンなどを用いて、50から250℃、好適には80から140℃の温度で反応させる。

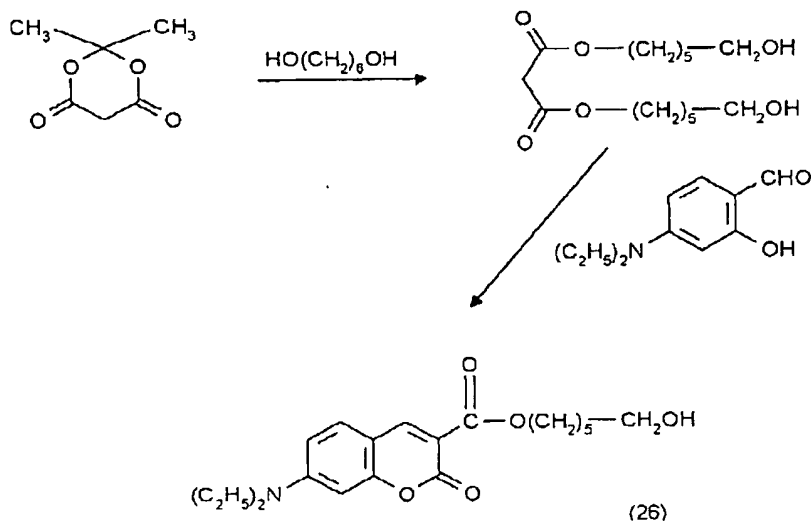
【0090】本発明に従う方法a)を実施する時、式(I I)で表されるアルコールを式(I)で表される化合物1モル当たり一般に2から10モル、好適には3から6モル用い、そして式(IV)で表されるサリチルアルデヒドを式(I I I)で表される化合物1モル当たり一般に0.5から1モル、好適には0.9から1モル用いる。

【0091】本発明に従う方法b)を実施する時、式(IV)で表される化合物1モル当たり式(V)で表される第二級アミンを2から20モル、好適には5から10モル用いそして式(V I)で表されるマロン酸誘導体を1から2モル、好適には1.2から1.5モル用いる。

【0092】例として、Z²=-OR⁵²の式(4a)で表されるクマリン誘導体の製造を下記の流れ図式で示すが、これはクノーヴェナーゲル(Knoevagel)縮合に続く環化の文脈内に入る：

【0093】

【化49】



【0094】この場合、Meldrum酸と1,6-ヘキサジオールを触媒量のp-トルエンスルホン酸の存在下でアセトンと水を除去しながら反応させてビス-

(6-ヒドロキシヘキシル)-マロネートを生じさせる。次に、このビス-(6-ヒドロキシヘキシル)-マロネートに触媒量の酢酸ピペリジンの存在下で4-ジエチ

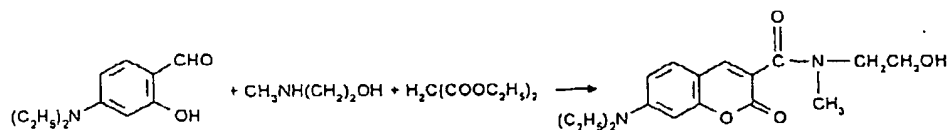
ルアミノサリチルアルデヒドを添加して所望の3-(6-ヒドロキシ-ヘキソシカルボニル)-7-ジエチルアミノ-クマリンを生じさせる。

【0095】例として、 $Z^2 = -NR^{53}R^{54}$ の式(4

a)で表されるクマリン誘導体の製造を下記の流れ図式で示す：

【0096】

【化50】



(37)

【0097】この場合、4-ジエチルアミノ-サリチルアルデヒドとマロン酸ジエチルと2-(メチルアミノ)-エタノールを触媒量の酢酸ピペリジンの存在下で反応させる。次に、所望の3-[(N-ヒドロキシエチル-N-メチル)アミノカルボニル]-7-ジエチルアミノ-クマリンを得る。

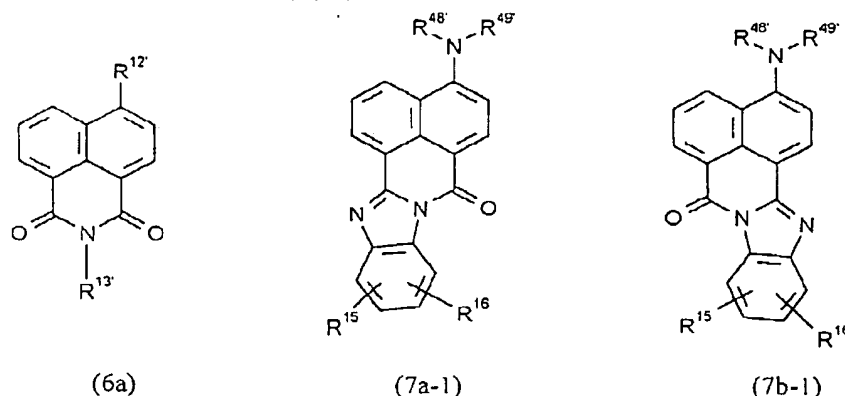
【0098】式(I)、(II)、(III)、(I

V)、(V)および(VI)で表される出発化合物は一般に有機化学で知られる化合物である。

【0099】また、下記の式(6a)、(7a-1)および(7b-1)：

【0100】

【化51】



(6a)

(7a-1)

(7b-1)

【0101】[式中、 $R^{12'}$ は、水素、ハロゲン、ニトロ、または C_1-C_4 -アルコシカルボニル、 C_1-C_4 -アシルまたは C_6-C_{24} -アラルケニル基、または未置換のアミノ基、または同一もしくは異なる C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基で1置換または2置換されているアミノ基を表し、ここで、上述した炭化水素鎖はそれら自身ヒドロキシ基で置換されていてもよく、或はまた、 $R^{12'}$ は、メチル、エチルおよびフェニルから選択される置換基を1または2個有していてもよいモルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニル基を表してもよく、 $R^{13'}$ は、水素、またはヒドロキシ基で1置換または数置換されていてもよい C_1-C_{30} -アルキル、 C_1-C_{30} -アルコキシ、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基を表し、そして基 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ の少なくとも1つは、利用できるヒドロキシ基を有し、 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は、互いに独立して、ヒドロキシ基で置換されていてもよい C_1-C_{30} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリールまたは C_6-C_{24} -アラルキル基を表すか、或はまた、 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は、それらが結合し

ている窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルから選択される同一もしくは異なる置換基を1または2個有していてもよいモルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニル基を表してもよく、ここで、基 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ の少なくとも1つは、利用できるヒドロキシ基を有し、 R^{15} および R^{16} は、上で与えた意味を有する]で表される1, 8-ナフタリイミド誘導体も新規である。

【0102】式(6a)、(7a-1)および(7b-1)で表される1, 8-ナフタリイミド誘導体はヒドロキシ基を少なくとも1個有して、この誘導体は、そのヒドロキシ基を通してポリマー側鎖と化学的に結合し得る。

【0103】上述した式(6a)において、 $R^{12'}$ は、好適には、水素、塩素、臭素、ニトロ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 n -もしくはイソプロポキシカルボニル、メチルカルボニル、エチルカルボニル、 n -もしくはイソプロピルカルボニル、アミノ、または同一もしくは異なる C_1-C_{15} -アルキル基、フェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキル、ナ

フチル- C_1-C_4 -アルキル（これらは各々任意にメチルおよび/またはエチルで置換されていてもよい）で1置換または2置換されているアミノ基を表し、ここで、上述した炭化水素鎖はそれら自身ヒドロキシ基で置換されていてもよく、或はまた、 $R^{12'}$ は、好適には、メチル、エチルおよびフェニルから選択される置換基を1または2個有していてもよいモルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニル基を表し、 $R^{13'}$ は、好適には、水素、またはヒドロキシ基で置換されていてもよい C_1-C_{15} -アルキル、フェニルまたはフェニル- C_1-C_4 -アルキル基を表し、そしてこれらの芳香族環はまたハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび/または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよい。

【0104】 $R^{12'}$ は、特に、塩素、臭素、または同一もしくは異なる C_1-C_{15} -アルキル基で1置換または2置換されているアミノ、モルホリニル、ピペリジニル、ピロリジニルまたはピペラジニルを表し、ここで、上述した炭化水素鎖はそれら自身ヒドロキシ基で置換されていてもよく、 $R^{13'}$ は、特に、 C_1-C_{12} -アルキル、任意にハロゲンまたは C_1-C_6 -アルキルおよび/または C_1-C_6 -アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を表し、これはヒドロキシ基を有していてもよい。

【0105】基 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ の少なくとも1つは、利用できるヒドロキシ基を有するべきである。

【0106】式(7a-1)および(7b-1)中の $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は、互いに独立して、好適には、ヒドロキシ基で1置換または数置換、好適には1置換されていてもよい C_1-C_{15} -アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_4 -アルキルまたはナフチル- C_1-C_4 -アルキル基を表すか、或はまた、 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は、好適には、それらが結合している窒素原子と一緒に、メチル、エチルおよびフェニルから選択される同一もしくは異なる置換基を1または2個有していてもよいピペリジニルまたはピペラジニルを表す。

【0107】基 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ の少なくとも1つは、利用できるヒドロキシ基を1つ有するべきである。

【0108】式(7a-1)および(7b-1)中の R^{15} および R^{16} は、互いに独立して、好適には、水素、ハロゲン、または C_1-C_{15} -アルキル、 C_1-C_{15} -アルコキシ、 C_1-C_4 -アルコシカルボニル、 C_1-C_4 -アシル、 C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノ基（これは各々メチルおよび/またはエチルで置換されていてもよい）フェニル、ナフチル、フェニル- C_1-C_6 -アルキルまたはナフチル- C_1-C_6 -アルキル基で置換されていてもよい）を表す。

【0109】 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は、特に、ヒドロキシ基で置換されていてもよい C_1-C_{12} -アルキル、フェニルまたはフェニル- C_1-C_6 -アルキルを表し、こ

で、基 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ の少なくとも1つは、利用できるヒドロキシ基を1つ有するべきである。

【0110】 R^{15} および R^{16} は、特に、水素、ハロゲン、または C_1-C_{12} -アルキル、 C_1-C_{12} -アルコキシ、 C_1-C_6 -(ジ)アルキルアミノまたはフェニル基を表す。

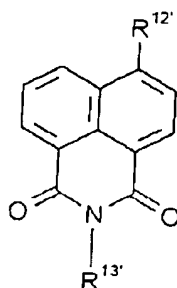
【0111】ヒドロキシ基の数は少なくとも1であるが、またヒドロキシ基を4個に及んで存在させることも可能である。

【0112】上述した基中の芳香族環は、同一もしくは異なる置換基（上述した置換基）で1置換から5置換、好適には1置換から3置換されていてもよい。

【0113】式(6a)

【0114】

【化52】



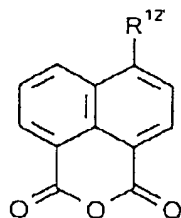
(6a),

【0115】[式中、 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ は上で与えた意味を有する]で表される1, 8-ナフタレイミド誘導体の製造方法は、

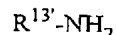
A) 式(VII)で表される無水1, 8-ナフタル酸と式(VIII)で表される第一級アミン

【0116】

【化53】



(VII)



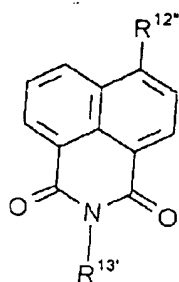
(VIII),

【0117】[式中、 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ は上で与えた意味を有する]と一緒に希釈剤、例えば酢酸、ブタノール、クロロベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの存在下、50から250℃、好適には90から140℃の温度で反応させるか、或は

B) 式(6a)中の $R^{12'}$ が1置換もしくは2置換アミノ基または環状アミノ基である場合、式(6a-1)

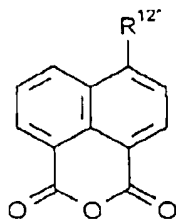
【0118】

【化54】

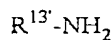


(6a-1),

【0119】〔式中、 $R^{12'}$ は、ハロゲン、好適には塩素、臭素、ヨウ素、またはニトロを表し、そして $R^{13'}$ は上で与えた意味を有する〕で表される1, 8-ナフトリミドを、式(VIIa)で表される無水1, 8-ナフタル酸と式(VIII)で表される第一級アミン【0120】
【化55】



(VIIa)



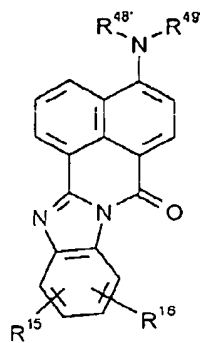
(VIII),

【0121】〔式中、 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ は上で与えた意味を有する〕から、希釈剤、例えば酢酸、ブタノール、クロロベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの存在下、50から250℃、好適には90から140℃の温度で生じさせた後、このようにして得た式(6a-1)で表される化合物と第一級もしくは第二級アミンまたは環状の第二級アミン(この構造は $R^{12'}$ のそれに相当する)を、任意に溶媒、例えばメトキシエタノールまたはブタノールなどの存在下、触媒として例えば銅(II)塩を用いて、50から250℃、好適には100から150℃の温度で反応させる、ことを特徴とする。

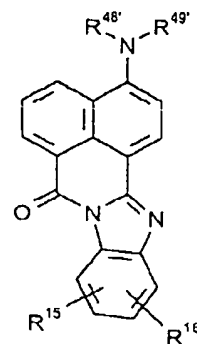
【0122】式(7a-1)および(7b-1)

【0123】

【化56】



(7a-1)

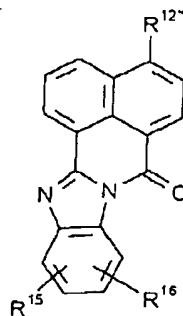


(7b-1)

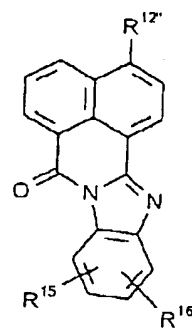
【0124】〔式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は上で与えた意味を有する〕で表される1, 8-ナフトリミド誘導体の製造方法(方法C)は、式(IXaおよびb)

【0125】

【化57】



(IXa)

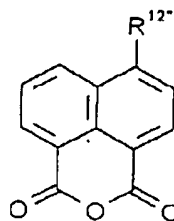


(IXb),

【0126】〔式中、 R^{15} 、 R^{16} および $R^{12'}$ は上で与えた意味を有する〕で表される1, 8-ナフトリミド誘導体を、式(VIIa)

【0127】

【化58】

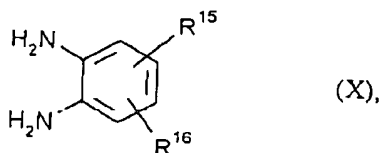


(VIIa),

【0128】〔式中、 $R^{12'}$ は上で与えた意味を有する〕で表される無水1, 8-ナフタル酸と式(X)

【0129】

【化59】



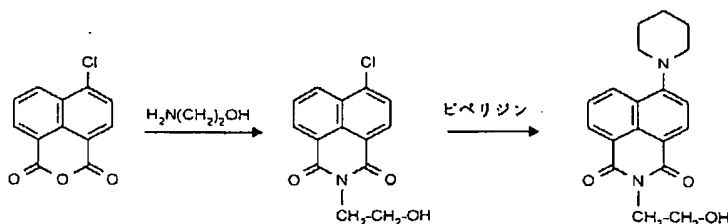
【0130】〔式中、 R^{15} および R^{16} は上で与えた意味を有する〕で表される α -フェニレンジアミンから、希釈剤、例えば酢酸、ブタノール、クロロベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの存在下、50から250℃、好適には90から140℃の温度で生じさせた後、式(IXaおよびb)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体と式(XI)

【0131】

【化60】



【0132】〔式中、 $R^{48'}$ および $R^{49'}$ は上で与えた意味を有する〕で表される第二級アミンを、任意に溶



【0137】ここでは、無水4-クロロ-ナフタル酸と2-アミノエタノールを反応させて4-クロロ-N-ヒドロキシエチル-1,8-ナフタルイミドを生じさせる。次に、この4-クロロ-N-ヒドロキシエチル-1,8-ナフタルイミドにピペリジンを触媒量の銅(I)塩の存在下で添加して所望のN-ヒドロキシエチル-4-ピペリジノ-1,8-ナフタルイミドを生じさせる。

【0138】本発明に従って式(7a-1)および(7b-1)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体の製造方法(C)を実施する時、式(X)で表される α -

媒、例えばメトキシエタノールまたはブタノールなどの存在下、触媒として例えば銅(I)塩を用いて、50から250℃、好適には100から150℃の温度で反応させる、ことを特徴とする。

【0133】本発明に従って式(6a)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体の製造方法(A)を実施する時、式(VIII)で表される第一級アミンを式(VII)で表される化合物1モル当たり一般に1から1.8モル、好適には1.2から1.4モル用いる。

【0134】本発明に従って式(6a)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体の製造方法(B)を実施する時、式(VIII)で表される第一級アミンを式(VIIa)で表される化合物1モル当たり一般に1から1.8モル、好適には1.2から1.4モル用いそして相当する第一級、第二級もしくは環状アミンを式(6a-1)で表される化合物1モル当たり一般に1.2から5モル、好適には2から2.5モル用いる。

【0135】例として、式(6a)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体の製造方法(A)および(B)を下記の流れ図式で示す：

【0136】

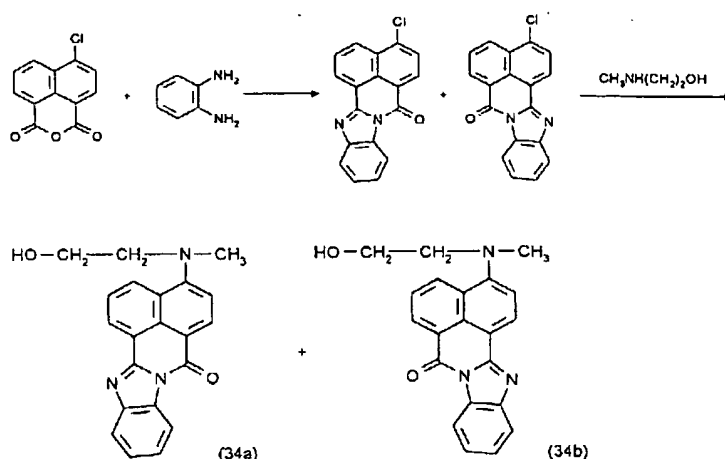
【化61】

フェニレンジアミンを式(VIIa)で表される化合物1モル当たり一般に1から1.8モル、好適には1.2から1.4モル用いそして式(XI)で表される第二級アミンを式(IXaおよびb)で表される化合物1モル当たり一般に1.2から5モル、好適には2から2.5モル用いる。

【0139】例として、式(7a-1)および(7b-1)で表される1,8-ナフタルイミド誘導体の製造方法(C)を下記の流れ図式で示す：

【0140】

【化62】



【0141】ここでは、無水4-クロロナフタール酸と α -フェニレンジアミンを反応させて4/5-クロロ-1, 8-ナフトイレン-1', 2'-ベンズイミダゾールを生じさせるが、これは異性体混合物(約3:1)として生成する。次に、この4/5-クロロ-1, 8-ナフトイレン-1', 2'-ベンズイミダゾールに2-(メチルアミノ)-エタノールを触媒量の銅(II)塩の存在下で添加して所望の4/5-(N-メチル-N-ヒドロキシエチル)-アミノ-1, 8-ナフトイレン-1', 2'-ベンズイミダゾールを生じさせる。

【0142】式(6a)、(7a-1)および(7b-1)で表される1, 8-ナフトイリミド誘導体を製造するための式(VII)、(VIII)、(VIIa)、(X)および(XI)で表される出発化合物は一般に有機化学で(知られる)化合物である。

【0143】更に、本発明に従う(コ)ポリマー類の製造に必要な式(20)、(21)および(22)で表される化合物も一般に知られる化合物である。

【0144】本発明に従う(コ)ポリマー類は、発光特性を有しかつフィルムを形成し得ることを特徴とし、これらは流し込み(pouring)、展着(sprea-ding)またはスピンコーティングなどで適切な基質に塗布可能である。この生成物は、溶液の状態およびまたフィルムとして、照射を受けると光発光を示す。本発明に従う(コ)ポリマー類は電界発光表示の構築で用いるに適切である。

【0145】本発明に従う(コ)ポリマー類の場合、その構造および製造方法の結果として、発光団の濃度を変えることで特異的に発光強度を変えることができ、いろいろな発光スペクトルを有する発光団を組み込むことによって色合いに影響を与えることができ、かつ他の適切な構成ブロックを導入することによってポリマー層の形態および電気特性を最適にすることができる。

【0146】従って、本発明は、この上に記述したポリマー類およびコポリマー類を電界発光装置の発光層で用

いることに関し、これは、2つの電極の間に電界発光層が位置しており、この2つの電極の少なくとも1つが可視領域のスペクトルを透過し、0.1から100ボルトの範囲の直電圧(direct voltage)をかけると周波数が200から2000nmの範囲の光を発し、そして該電界発光層と該電極の間に追加的に中間層を1つ以上配置してもよい、ことを特徴とする。

【0147】このような中間層は文献(Adachi他, App l. Phys. Lett., 57, 531 (1990)参照)から公知であり、そこではHTL(正孔輸送層)およびETL(電子輸送層)と呼ばれている。このような中間層の目的はとりわけ電界発光強度を高めることにある。

【0148】しかしながら、本発明に従う電界発光ポリマー類は、また、互いの混合物または少なくとも1種の他の材料との混合物として電界発光層内で使用可能である。このような他の材料は下記であってもよい:

1. 不活性結合剤
2. ヨーロッパ特許出願公開第532 798号またはヨーロッパ特許出願公開第564 224号に記述されている如き電荷担体伝達物質(charge carrier transfer substances)
3. 不活性結合剤と電荷担体伝達物質の混合物。

【0149】本発明に従うポリマー類と別の材料の混合物は、とりわけ、フィルムを形成することを特徴とし、流し込み、展着またはスピンコーティングで適切な基質上に大きな表面積に渡って塗布可能である。適切な基質は透明な支持体、例えばガラスまたはプラスチックシート(例えばポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートなど、ポリカーボネート、ポリスルホンまたはポリイミドシートなど)などである。

【0150】不活性結合剤は、好適には溶解し得る透明なポリマー類、例えばポリカーボネート類、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリメチルフェニルシロキサン、スチレンのコポリマー類、例えばSANなど、ポリ

スルホン類、ポリアクリレート類、ポリビニルカルバゾール、または酢酸ビニルおよびビニルアルコールのポリマー類およびコポリマー類などである。

【0151】

【実施例】

1) 式(25) ($x:y=0.5:0.5$)に従うコポリマーを酢酸1-メトキシ-2-プロピル中50%濃度溶液として調製

110℃に加熱しておいた3つ口フラスコに、窒素下で攪拌しながら、35gの乾燥酢酸1-メトキシ-2-プロピルにメタアクリル酸2-イソシアナトエチルが15.5g (0.10モル)とN-ビニルカルバゾールが19.3g (0.10モル)とAIBNが0.32g (2.0ミリモル)が入っている溶液を3時間かけて滴下する。同じ温度で16時間かけて、上記重合混合物にAIBN (全体で0.32g)を数回に分けて加える。高粘度の無色溶液を得る。

【0152】2) 式(28)に従う4-クロロ-N-イソアミル-1, 8-ナフタリイミド

46.6g (0.20モル)の無水4-クロロ-1, 8-ナフタリイ酸と21g (0.24モル)のイソアミルアミンと250mlの酢酸から成る混合物を還流下で2時間攪拌する。この溶液を室温に冷却した後、水を1l加える。この懸濁液を濾過して乾燥させた後、融点が132.5から134.5℃の淡黄色結晶を60g (理論値の96%)を得る。

【0153】3) 式(30)に従うN-イソアミル-4-(N'-メチル-N'-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 8-ナフタリイミド

30.0g (0.1モル)の4-クロロ-N-イソアミル-1, 8-ナフタリイミド(28)と50mlの2-(メチルアミノ)-エタノールと3.0gの硫酸銅(II)と150mlのエチレングリコールモノメチルエーテルから成る混合物を還流下で2.5時間攪拌する。この溶液を室温に冷却した後、水を1l加える。この懸濁液をジクロロメタンで抽出する。その有機相を蒸発で濃縮した後、その残渣の再結晶をトルエンを用いて行う。融点が117から118℃の黄色結晶を24.5g (理論値の71%)を得る。

【0154】4) 式(31) ($x:y=0.5:0.5$)に従うコポリマーの調製

酢酸1-メトキシ-2-プロピルに式(25) ($x:y$

$=0.5:0.5$)に従うコポリマーが50%濃度で入っている溶液が3.5g (約5ミリモルのNCO基)で式(30)で表されるN-イソアミル-4-(N'-メチル-N'-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 8-ナフタリイミドが1.7g (5.0ミリモル)で無水酢酸1-メトキシ-2-プロピルが15mlの混合物に窒素下でジブチル錫ジラウレートと2mg加える。この反応混合物を110℃で攪拌し、そして結合した染料と遊離染料の相対量を常に薄層クロマトグラフィーで検査して明らかな変化を観察することができなくなるまで攪拌を継続する。その結果として生じた粘性のある溶液を冷却した後、メタノールを用いて沈澱を起こさせる。蛍光を発する淡黄色の固体を3.2g (理論値の93%)を得る。

【0155】5) コポリマー(31) ($x:y=0.5:0.5$)を用いた電界発光装置の製造
ITO被覆ガラス(Balzers Co. が製造)を大きさが20x30mmの基質に切断して奇麗にする。この目的で、下記の段階を逐次的に実施する。

- 【0156】1. 超音波浴内で蒸留水とFalterolを用いて15分間濯ぎ、
2. 超音波浴内で各場合とも新しい蒸留水を用いて2x15分間濯ぎ、
3. 超音波浴内でエタノールを用いて15分間濯ぎ、
4. 超音波浴内で各場合とも新しいアセトンを用いて2x15分間濯ぎ、
5. けばのない光学用ティッシュ上で乾燥。

【0157】1, 2-ジクロロエタンに式(31) ($x:y=0.5:0.5$)に従うポリマーが1%の濃度で入っている溶液を濾過する(0.2μmのフィルター、Sartorius Co.)。遠心力をかける装置(ラッカー用)を1000rpmで用いて、その濾過した溶液を上記ITOガラス上に広げる。

【0158】次に、このようにして生じさせたフィルムにAl電極を蒸着させる。この目的で、穴開きマスクを用いて、上記フィルム上に直径が3mmの孤立Al点を蒸着させる。この蒸着手順中、蒸着装置(Leybold)内の圧力を 10^{-5} バール未満に維持した。

【0159】次に、このITO層とAl電極を電線で電圧源につなげる。電圧を高くして行くと、上記装置の中に電流が流れて、上記層が、黄色-緑色領域のスペクトルで電界発光を示す。電界発光は、かけた電圧の極性から独立して起こる。

フロントページの続き

(72)発明者 ロルフ・ベアマン
ドイツ47800クレーフエルト・シヤイブラ
ーシュトラッセ101

(72)発明者 アンドレアス・エルシュナー
ドイツ45479ミユルハイム・レダーシュト
ラーセ6

(72)発明者 ラルフ・ドゥヤルデイン
ドイツ47877ビリツヒ・ホーホハイデベーク35